

" Über die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetramethylesters
und des Vanadin(V)-säure-tert.butylesters in Gegenwart
von Tetraalkylammoniumbasen."

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

1960

vorgelegt von

Rolf Oberhauser

aus Berlin

" Über die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetramethylesters
und des Vanadin(V)-säure-tert.butylesters in Gegenwart
von Tetraalkylammoniumbasen."

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Rolf Oberhauser

aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 11. 1967

Tag der Promotion:

29. JAN. 1968

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Darstellung der Ausgangsstoffe	10
3. Analysenmethoden	14
4. Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetramethylesters	15
a. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid	15
b. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrapropylammoniumhydroxid	19
c. Hydrolyse in Gegenwart von Tetraäthylammoniumhydroxid	21
d. Hydrolyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid	22
e. Vergleich der Tetraalkylammoniumwolframate	27
5. Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters	28
a. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid	28
b. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrapropyl- und Tetraäthylammoniumhydroxid	35
c. Hydrolyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid	37
d. Vergleich der Tetraalkylammoniumvanadate	40
6. Diskussion	41
7. Zusammenfassung	45
8. Literaturhinweise	47



Digitized by the Internet Archive
in 2026

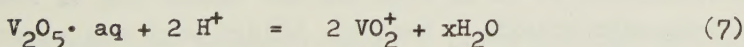
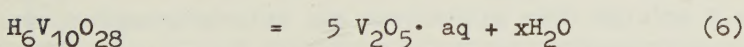
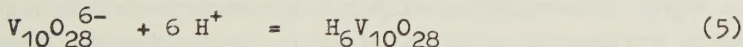
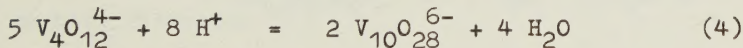
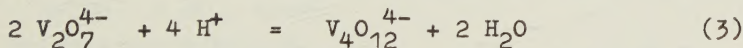
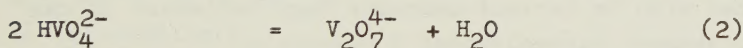
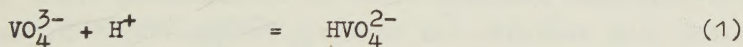
https://archive.org/details/IA41550823_0027

1. Einleitung und Problemstellung

Die Elemente Wolfram und Vanadin sind, wie auch ihre Homologen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems, zur Bildung von Isopolyanionen befähigt.

Ausgehend von den monomeren Anionen WO_4^{2-} , bzw. VO_4^{3-} , entstehen beim Ansäuern der alkalischen Lösungen höherkondensierte Zwischenverbindungen und als Endglieder die Oxidhydrate $WO_3 \cdot xH_2O$, bzw. $V_2O_5 \cdot yH_2O$. Der Kondensationsgrad steigt nicht kontinuierlich mit sinkendem pH an, vielmehr existieren definierte Isopolyanionen über einen größeren pH-Bereich.

Im Vanadatsystem bestehen in Abhängigkeit von der Konzentration und dem pH folgende Protonierungs- und Kondensationsgleichgewichte:



Der Bildungsmechanismus des Metavanadats (Gl.3) ist noch nicht völlig geklärt, ebenso der Übergang vom Meta- zum Decavanadat (Gl.4).

Aus Vanadatlösungen lassen sich die folgenden kristallinen Polyvanadate gewinnen:

- 1) Divanadate $\text{Me}_4^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_7$
- 2) Metavanadate $(\text{Me}^{\text{IV}}\text{VO}_3)_\infty$, die Kettenstruktur besitzen.
- 3) Decavanadate $\text{Me}_4^{\text{IV}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_5^{\text{IV}}\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_6^{\text{IV}}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$.
- 4) sogn. Tri- oder Hexavanadate, $(\text{Me}^{\text{IV}}\text{V}_3\text{O}_8)_\infty$ bzw. $(\text{Me}^{\text{IV}}\text{V}_6\text{O}_{16})_\infty$ mit Schichtstruktur (1,2).

Aus angesäuerten Wolframatlösungen wurden bisher nur zwei Verbindungsklassen kristallin erhalten:

- a) Parawolframate $5 \text{ Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot \text{aq}$
(basisches zu saurem Oxid wie 1 : 2,4)
- b) Metawolframate $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4 \text{ WO}_3 \cdot \text{aq}$
(basisches zu saurem Oxid wie 1 : 4)

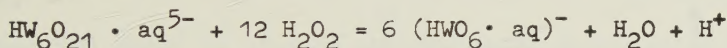
Beim schwachen Ansäuern einer Wolframatlösung (pH = 6) bildet sich zunächst das hexamere Parawolframat A, welches sich im Verlauf mehrerer Tage teilweise in das dodekamere Parawolframat Z umwandelt.



Die meist schwerlöslichen Parawolframate Z fallen aus der Lösung kristallin aus. Die Umwandlung des Parawolframats A in Z erfolgt über mindestens ein Zwischenprodukt, das Parawolframat B. Da es sich bei der Umwandlung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, bildet sich aus einer frisch hergestellten Lösung des Parawolframats Z teilweise Parawolframat B zurück. Im Gleichgewichtszustand liegen neben 45 % Parawolframat B 55 % der Form Z vor (3,4).

Auf die Existenz des Parawolframats B kann aus den veränderten chemischen Eigenschaften von Parawolframat A-Lösungen geschlossen werden, die nur wenige Stunden gestanden haben.

Eine derartige Lösung hat die für das Parawolframat A typische Eigenschaft verloren, mit Wasserstoffperoxid zu reagieren.

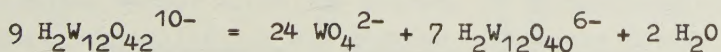


Zur Unterscheidung der Parawolframate A und Z dienen die folgenden Reaktionen:

Tabelle 1

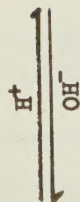
Parawolframate A	Parawolframate Z
1) wäbrig.Lösg. schwach sauer	wäbrig.Lösg. schwach alkalisch
2) nicht fällbar durch Sr^{2+} und Cs^+	fällbar durch Sr^{2+} und Cs^+
3) Komplexbildung mit zweiwertigen Ionen, z.B. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} im Molverhältnis $1 \text{ Me}^{\text{II}}\text{O} : 6 \text{WO}_3$, nachweisbar durch konduktrometr.Titration (5)	keine Komplexbildung
4) heftige Reaktion mit H_2O_2 , Lösung wird stark sauer (6)	keine Reaktion mit H_2O_2 , pH bleibt konstant

In Lösungen des Parawolframats Z läuft daneben noch eine weitere, viel langsamere Reaktion ab, bei der Mono- und "echtes" Metawolframat entstehen.



Metawolframate bilden sich sonst bei stärkerem Ansäuern (pH = 4) einer Wolframatlösung. Primär entsteht das Metawolframat A $(\text{HW}_6\text{O}_{20} \cdot \text{x aq})^{3-}$ (7), welches in einer langsamen Reaktion in das "echte" Metawolframat $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6-}$ übergeht.

schnelles
Ansäuern



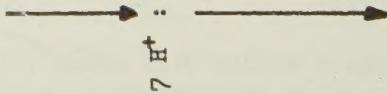
Monowolframat



(Hydrowolfrat)ⁿ⁻
durch H⁺-Brücken
polymerisiert

(Wolfrsäure) → WO₃ · aq
H⁺-Brücken
polymerisiert

stufenweises
Ansäuern bis



(Monowolfr.)²⁻ + (Metawolfr.)⁶⁻
monomer dodekamer

7 H⁺ : 6 WO₄²⁻ (Parawolfr.A)⁵⁻ ⇌ (Parawolfr.B)⁵⁻

(Parawolfr.Z)¹⁰⁻
dodekamer

9 H⁺ : 6 WO₄²⁻ (Metawolfr.A)³⁻ ⇌ (ψ-Metawolfr.)³⁻ → (Metawolfr.)⁶⁻
dodekamer

Auch diese Reaktion verläuft über mindestens ein Zwischenprodukt, das Ψ -(Pseudo)metawolframat (4,7), über dessen Kondensationsgrad sich keine definitive Aussage machen läßt.

Jander und Exner (9) fanden in verdünnten Lösungen vorwiegend hexamere, in konzentrierteren Lösungen höher aggregierte Teilchen, für die sie den Kondensationsgrad 12 annehmen. Neuere Untersuchungen von O.Glemser und Mitarbeitern (10) ergaben für den höheraggregierten Anteil den Kondensationsgrad 24.

In einem Schema sind die hier aufgeführten Reaktionen der Wolframate zusammengefaßt (Abb.1).

K.F.Jahr und J.Fuchs gelang die Darstellung polysaurer Salze auf einem völlig neuartigem Weg (11).

Ein im organischen Lösungsmittel gelöster Metallsäureester wird unter Zusatz von wasserhaltigem organischen Lösungsmittel hydrolysiert und unterliegt dabei den gleichen Kondensationsreaktionen, die sich beim Ansäuern einer Metallatlösung im wäßrigen Medium abspielen. Durch Zusatz einer Base, eines Salzes oder eines Puffergemisches gelingt es nun, intermediär auftretende Polyanionen unter Salzbildung auszufällen und zu isolieren.

Für den quantitativen Ablauf der Reaktion



ist ein Überschuß an Metallsäureester und Base erforderlich, sowie ein Lösungsmittel, in welchem das Salz unlöslich ist. Die bisher gemachten Erfahrungen auf dem Gebiet der Esterhydrolyse haben erbracht, daß das nur in geringen Mengen vorhandene Wasser nicht als Solvens in Erscheinung tritt, sondern ausschließlich als Reagens wirkt. Aus diesen Gründen enthalten die ausgefällten Salze kein Kristallwasser. Statt dessen wird oftmals der Einbau von organischem Lösungsmittel in das Salz beobachtet. Der Kondensationsgrad der Polyanionen ist im wesentlichen eine Funktion

des pK-Wertes der verwendeten Base. Während in wäßriger Lösung der Kondensationsgrad mit sinkendem pH ansteigt, wird hier ein Anstieg durch steigenden pK-Wert der Base begünstigt.

Die Esterhydrolysenmethode bietet somit eine Reihe neuer Möglichkeiten, die für die präparative Darstellung und die Strukturermittlung polysaurer Salze außerordentlich bedeutsam sind.

Da Wasser nur in kleinen Mengen gegenwärtig ist, können auch hydrolysenempfindliche Salze entstehen.

In Lösung befinden sich stets mehrere Polyanionen im Gleichgewicht miteinander. Die Löslichkeit der Salze, die bei der Zugabe der Base entstehen können, entscheidet darüber, w e l c h e s Salz zur Ausfällung gelangt. Die im organischen Lösungsmittel gegenüber Wasser veränderten Löslichkeitseigenschaften ermöglichen die Darstellung von Salzen, die aus wäßriger Lösung nicht erhalten werden können.

Für die Strukturaufklärung eines polysauren Salzes bedeutet es eine entscheidende Erleichterung, auf die Unterscheidung von Strukturwasser und Kristallwasser verzichten zu können. Das kann man, weil man voraussetzen darf, daß die Salze kristallwasserfrei sind.

Die Bestimmung des Strukturwassers der nach der Esterhydrolysenmethode gewonnenen Salze erfolgt im Idealfall durch die Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse. Wenn die Hydrolyse nicht vollständig verläuft, weil z.B. das gebildete Salz nicht vollständig ausfällt, versagt diese Bestimmungsmethode, und es ist eine Analyse sämtlicher Bestandteile erforderlich, was zu weniger genauen Resultaten führt.

Über die Ergebnisse, die bei der Verseifung des Wolfram-(VI)-säuretetraäthylesters und des Orthovanadinsäuretert.-butylesters in Gegenwart verschiedener Basen erhalten wurden, sei im folgenden berichtet.

K.F.Jahr, J.Fuchs, P.Witte und E.P.Flindt (12) untersuchten die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetraäthylesters in Gegenwart von Ammoniak sowie einiger organischer Basen. Sie erhielten mit der starken Base Guanidin ein Guanidiniummonowolframmat $(CH_5N_3H)_2WO_4$, mit den schwächeren Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin Parawolframate.

Die Reaktionen dieser Parawolframate bewiesen, daß Parawolframate A und nicht die aus Wasser kristallisierenden Parawolframate Z vorlagen. Damit gelang erstmalig die Darstellung eines Parawolframats A in kristalliner Form.

Die sehr schwache Base Harnstoff vermag kein Salz zu bilden, es entsteht vielmehr ein hochkondensiertes Oxidhydrat.

Obwohl die Basen Piperidin, Ammoniak und Pyridin in ihren pK-Werten erheblich differieren, entstehen Salze mit gleichem Base-Säure-Verhältnis 5 : 6 (Parawolframate).

Tabelle 2
Vergleich von pK-Werten

Piperidin	2,80
Ammoniak	4,75
Pyridin	8,77

Auch die Herstellung von Salzen des Parawolframats B gelang, und zwar bei der Hydrolyse von Wolfram(VI)-säuretetramethylester in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumacetat in methanolischer Lösung (13).

Das Parawolframmat B weist die Besonderheit auf, daß in ihm ein weiteres Wasserstoffatom substituierbar ist, was zur Bildung des Anions $(W_6O_{21} \cdot aq)^{6-}$ führt. Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Kaliumacetat in äthanolischer Lösung ergibt ein Salz der Zusammensetzung $6 K_2O \cdot 12 WO_3 = (K_6W_6O_{21} \cdot xaq)$, das, wie die IR-Spektren zeigen, offenbar die gleiche Anionenstruktur besitzt wie das aus methanolischer Lösung erhaltene Salz.

Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Basen (14,15,16) ergibt sämtliche Typen von Polyvanadaten, die auch aus wäßriger Lösung erhalten werden. Mit starken Basen entstehen Divanadate der Zusammensetzung $\text{Me}_4^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_7$ und $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{HV}_2\text{O}_7$. Die Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin ergibt Verbindungen mit einem Base-Säure-Verhältnis 2 : 1, wobei offen bleibt, ob es sich um ein saures Orthovanadat $(\text{GuH})_2\text{HVO}_4$ oder um ein Divanadat $(\text{GuH})_4\text{V}_2\text{O}_7$ handelt (Gu = Guanidin). Mit Natrium-tert.-butylat wird ein Natriumdivanadat erhalten, während Kalium-tert.-butylat ein Kaliumdivanadat und ein Hydrogendivanadat $\text{K}_3\text{HV}_2\text{O}_7$ ergibt. Die Verwendung mittelstarker Basen wie Ammoniak führt zu farblosen Metavanadaten. Beim Einsatz schwacher organischer Basen wie Acridin und Chinolin entstehen orangegefärbte Decavanadate mit den Base-Säure-Verhältnissen 4 : 10, 5 : 10 und 6 : 10. Unter geeigneten Bedingungen wird mit Pyridin ein sogn. Hexavanadat $(\text{Pyr.H})_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ gewonnen. Die Beziehung zwischen dem pK-Wert der Base und dem Kondensationsgrad kommt in dieser Übersicht gut zum Ausdruck. Die erhaltenen Salze sind überwiegend röntgenamorph und wenig stabil.

Die bisher aufgezählten Salze enthalten stets Kationen, die in organischen Lösungsmitteln lösliche Anhydrobasen oder Hydroxide bilden. Die derart begrenzte Anzahl von Kationen kann erweitert werden, wenn Salze verwendet werden, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Fuchs, Jahr, Preuß und Eberhard (16) stellten so unter Verwendung von Kupferdichloracetat, Kupfertrichloracetat und Kupfernitrat die Decavanadate $\text{Cu}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ sowie das Hexavanadat $\text{CuV}_6\text{O}_{16}$ dar. Der Kondensationsgrad des Polyvanadats wird hier durch den pK-Wert der dem Anion des Salzes zugrunde liegenden Säure und das Lösungsmittel festgelegt.

Der Bildungsmechanismus und die Struktur polysaurer Salze sind noch weitgehend unbekannt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Isolierung kristallwasserfreier, möglichst kristalliner Salze, die zu einer Klärung dieser noch offenen Fragen mithelfen sollen. Die Arbeit ist eine Fortführung der bereits unternommenen Hydrolysen des Wolfram(VI)-säureäthylesters und des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Basen, bzw. Salzen, und dient der Erweiterung des bisher aufgefundenen Tatsachenmaterials.

Die Hydrolyse soll jetzt in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen durchgeführt werden. Daran ist die Erwartung geknüpft, Einflüsse aufzudecken, die die Größe des Kations auf die Salzbildung ausüben könnte.

2. Darstellung der Ausgangssubstanzen

a) Wolfram(VI)-säuretetramethylester (17)

Ausgangsprodukt für die Darstellung ist das Wolframoxidentetrachlorid, WOCl_4 .

Darstellung von Wolframoxidentetrachlorid: 50 g Wolframtrioxid (chemisch rein) werden mit 100 ml Dischwefeldichlorid (frisch destilliert, $K_p = 137^\circ\text{C}$) 10 Stunden auf dem Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur des Heizbades beträgt 140°C und wird gegen Ende der Reaktion auf 175°C erhöht. Nach dem Erkalten gießt man das überschüssige Dischwefeldichlorid von den ausgeschiedenen Kristallen ab und schüttelt diese mehrmals mit über Phosphorpentoxid gut getrocknetem Kohlendisulfid durch. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit Kohlendisulfid gewaschen und dessen Rest durch einen trockenen Stickstoffstrom entfernt.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von viel WOCl_4 und wenig WOCl_2 und WO_3 . Durch Sublimation in einem Strom getrockneten Stickstoffs kann das Wolframoxidentetrachlorid leicht abgetrennt werden.

Die außerordentlich feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Substanz wird schnell in ein schwerschmelzbares Rohr gebracht, dieses wird in einen elektrisch heizbaren Röhrenofen eingeführt, dessen Temperatur auf $210 - 220^\circ\text{C}$ geregelt wird. Dabei sublimiert nur WOCl_4 ab (Sublimationspunkt 212°C), während WO_2Cl_2 zurückbleibt (Sublimationspunkt 266°C).

Das orangefarbene, wollfaserig-kristalline Wolframoxidentetrachlorid schlägt sich in der unbeheizten Zone des Rohres nieder. Es wird über Stickstoff aufbewahrt, um die leicht eintretende Zersetzung zu verhindern.

Darstellung von Wolfram(VI)-säuretetramethylester:

3,4 g (1/100 mol) WOCl_4 werden in 50 ml trockenem, thiophen-freiem Benzol suspendiert, und 5 ml wasserfreies Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 - 20 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit leitet man einen Strom trockenen Stickstoffs, der zugleich einen Teil des entstehenden Chlorwasserstoffs ableitet, durch das Reaktionsgefäß:



Um den überschüssigen Chlorwasserstoff zu binden, wird nach dem Erkalten in die Lösung gut getrocknetes Ammoniak (getrocknet durch Vorschalten von je zwei Trockentürmen mit Natronkalk und Kaliumhydroxid und einem Rohr mit Natriumdraht) eingeleitet. Es bildet sich ein Niederschlag von Ammoniumchlorid. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis die Lösung keinen Chlorwasserstoff mehr enthält. Der Niederschlag wird mit Hilfe einer Druckfilternutsche von der Lösung getrennt und gut mit einem Gemisch von absolutem Äthanol und Benzol (1 : 1) gewaschen.

Das Filtrat wird unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Rotationsvakuumverdampfer beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe weitgehend eingengt. Nach einigem Stehen erhält man farblose, nadelförmige Kristalle von $\text{WO}(\text{OCH}_3)_4$.

Der Ester wird zweckmäßig in äthanolischer Lösung aufbewahrt. Die Lösung ist gegen Wasser- und Luftzutritt empfindlich.

b) Orthovanadinsäure-tert.-butylester (14)

Etwa 50 g V_2O_5 werden mit einem Liter tert.-Butanol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß über einen Faltenfilter vom nicht umgesetzten V_2O_5 abfiltriert, und überschüssiges tert.-Butanol zuerst bei Normaldruck (Sdp. $82^\circ C$), dann im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu zerfließlichen, schwach gelblich gefärbten Kristallen. Vakuumdestillation bei $95^\circ C/4$ Torr liefert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $45^\circ C$.

c) Tetraalkylammoniumbasen

Die Darstellung von Tetraalkylammoniumbasen in organischen Lösungsmitteln ist nach folgenden Methoden möglich:

- a) Behandlung eines basischen Ionenaustauschers mit der Lösung eines Tetraalkylammoniumsalzes (18).
- b) Umsatz von Tetraalkylammoniumchloriden mit KOH in Isopropylalkohol (19):



- c) Schütteln von Tetraalkylammoniumjodid mit Silberoxid in methanolischer Lösung (20).

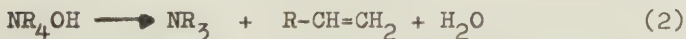
Es wurde nach der Methode c) gearbeitet, weil sie für unsere Zwecke am geeignetsten erschien.

Zur Darstellung einer 0,1m Tetrabutylammoniumhydroxidlösung werden 40 Gramm Tetrabutylammoniumjodid in 90 ml absolutem Methanol gelöst. 20 Gramm feinzerriebenes Silberoxid werden zugesetzt, und der verschlossene Kolben eine Stunde kräftig geschüttelt. Wenige ml der Mischung werden zentrifugiert, und die überstehende Lösung auf Jodid geprüft. Fällt die Prüfung positiv aus, werden weitere zwei Gramm Silberoxid zugesetzt, und es wird nochmals 30 Minuten geschüttelt.

Bei negativem Test wird die Mischung durch eine Glasfritte kleiner Porenweite gesaugt. Der Reaktionskolben und die Glasfritte werden mit 3 x 50 ml absolutem Methanol gespült, und die Waschflüssigkeit zum Filtrat hinzugefügt. Die Lösung wird 5 Minuten mit trockenem Stickstoff durchspült, nachdem das Filtrat auf einen Liter mit absolutem Methanol verdünnt wurde.

Die Lösung wird so aufbewahrt, daß sie gegen Kohlendioxid und Feuchtigkeit geschützt ist.

Harlow (21) untersuchte die Stabilität der Tetraalkylammoniumbasen in organischen Lösungsmitteln und fand, daß die Struktur des Kations, der Wassergehalt, die Temperatur und die Art des Lösungsmittels einen Einfluß ausüben. Die Tetraalkylammoniumbasen zersetzen sich auf zweierlei Wegen:



Die Reaktion (2) dominiert im allgemeinen, nur für die Tetramethylammoniumbase kommt Reaktion (1) ausschließlich in Frage. Sie ist auch die beständigste der Tetraalkylammoniumbasen. Ansonsten wächst die Stabilität mit der Kettenlänge (Äthyl < n-Propyl < n-Butyl).

Die Anwesenheit kleiner Wassermengen wirkt wesentlich stabilisierend. Tiefe Temperaturen erhöhen die Beständigkeit ebenfalls entscheidend. Die Lösungen der weniger stabilen Äthyl- und Propylbasen wurden deshalb im Eisschrank aufbewahrt.

Neutrale und basische Lösungsmittel (z.B. Benzol) begünstigen den Zerfall.

3. Analysenmethoden

a. Wolframbestimmung:

Die Substanz wurde bei 900°C bis zur Gewichtskonstanz
geglüht und als WO_3 ausgewogen.

b. Vanadinbestimmung:

Vanadin(V) wurde mit einer Fe(II) -Lösung unter Verwen-
dung von N-methyl-diphenylamin-p-sulfonsaurem Natrium
als Redoxindikator titrimetrisch bestimmt.

c. Tetraalkylammoniumbestimmung:

Tetraalkylammonium wurde nach Sporek und Williams (22)
mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat) im stark Sauren
($\text{pH} = 1$) und in der Kälte (0°C) bestimmt.

d. Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden im Organisch-
chemischen Institut der TU-Berlin durchgeführt.

Frau Dr. U.Faaß sei hierfür herzlich gedankt.

4. Die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetramethylesters

Die Esterlösung enthält 1 g Ester auf 100 ml absoluten Äthanol (0,032m).

Die Lösungen der Butyl-, Methyl- (Merck) und Äthylbase waren 0,1m, die Propylbase (ebenso wie die Äthylbase in methanolischer Lösung nach Cundiff und Markunas (20) hergestellt) 0,2m.

Die von Merck erhaltenen Lösungen enthielten 0,2 % (Butylbase) bzw. 0,4 % (Methylbase) Wasser. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Methanol/Isopropanol.

Zur Fällung von Salzen wird die Base und das wasserhaltige Lösungsmittel vorgelegt und mit der Esterlösung versetzt. Es wurden so Niederschläge erhalten, die mit absolutem Äthanol gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet wurden.

a. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid

Frühere Untersuchungen (12) der Verseifung des Wolfram(VI)-säuretetraäthylesters in Gegenwart von Piperidin, Ammoniak und Pyridin, wobei Parawolframate entstehen, hatten ergeben, daß diese Umsetzung von einer Nebenreaktion begleitet wird; es entstehen lösliche Zwischenverbindungen, vermutlich saure Polywolframsäureester oder deren Salze. Die restlichen Alkoxygruppen werden erst bei (ganz geringem) Wasserüberschuß verseift. Die Bestimmung des Strukturwassergehaltes durch Messung des bei der Hydrolyse umgesetzten Wassers war so nicht möglich, statt dessen mußte der Strukturwassergehalt über eine analytische Bestimmung sämtlicher Bestandteile und durch Differenzbildung zu 100 % gefunden werden.

Vorversuche bestätigten die Vermutung, bei der Esterhydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid die gleichen Komplikationen anzutreffen.

Ziel der Vorversuche war das Auffinden optimaler Versuchsbedingungen. In einem weiten Bereich wurden die Konzentrationsverhältnisse von Base zu Ester variiert und jeweils die Ausbeute und der WO_3 -Gehalt der Fällungsprodukte bestimmt.

20 ml Esterlösung wurden mit 1,2,4,8 und 12 ml Base sowie 0,3 ml Äthanol (94,7 %) umgesetzt.

Tabelle 3

WO_3 -Gehalt in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis
Base zu Ester

1 ml Base	20 ml Ester	74,4 % WO_3	130 mg Ausbeute
2 ml	"	73,5 %	170 mg "
4 ml	"	73,6 %	165 mg "
8 ml	"	72,8 %	70 mg "
12 ml	"	keine Fällung	

Das Salz zeigt in den mittleren Konzentrationsbereichen Konstanz des WO_3 -Wertes und ein Maximum an Ausbeute. Die bei den Konzentrationen 1 ml Base bzw. 8 ml Base/20 ml Ester auftretenden geringen Abweichungen im WO_3 -Gehalt können mit den extremen Basenkonzentrationen erklärt werden.

Einerseits reicht die kleine Menge an Base für eine quantitative Umsetzung nicht mehr aus, andererseits begünstigt der hohe Basenüberschuß eine Adsorption am Niederschlag. Von der zugegebenen Wassermenge war der WO_3 -Gehalt unabhängig.

Die Niederschlagsbildung wird schon durch geringe Wassermengen (3 - 5 Tropfen Äthanol, 94,7 %) ausgelöst. Zunächst wird die Lösung trübe, und allmählich beginnt das Salz sich abzusetzen. Nach 1 - 2 Stunden ist die Reaktion im wesentlichen abgeschlossen. Beim Stehen der

Lösung über Nacht werden feine Kristallnadeln sichtbar. Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion wesentlich.

Der Versuch, die Reaktion in einem anderen organischen Lösungsmittel ablaufen zu lassen, erbrachte keine Veränderungen. Das aus benzolischer Lösung gewonnene Salz unterschied sich in bezug auf die Höhe der Ausbeute und den WO_3 -Gehalt nicht von dem aus äthanolischer Lösung erhaltenen.

In acetonischer Lösung tritt dagegen keine Niederschlagsbildung ein. Die Vermutung, daß das Salz in Aceton löslich ist, bestätigte sich. Es löst sich außerordentlich leicht und kristallisiert beim Eindunsten in sehr gut ausgebildeten, großen Kristallen. Wird die acetonische Lösung mit wenig Wasser versetzt, scheidet sich nach mehreren Stunden ein Wolframoxidhydrat ab.

Die weitere Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens des Salzes ergab, daß es in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Tetrahydrofuran unlöslich ist.

Bei längerer Einwirkung von Natronlauge, schneller mit erwärmter, tritt allmählich Lösung ein, wobei aber mit Sicherheit das Polyanion abgebaut wird.

Die mit mittleren Konzentrationsverhältnissen von Base zu Ester festgestellte Konstanz des WO_3 -Wertes konnte durch eine größere Zahl von Ansätzen untermauert werden.

Tabelle 4

WO_3 -Gehalt bei mittleren Konzentrationsverhältnissen

2 ml Base	20 ml Ester	73,46 % WO_3
"	"	73,52 %
"	"	73,58 %
4 ml Base	"	73,58 %
"	"	73,41 %
"	"	73,50 %

Wenn zunächst angenommen wird, daß das Salz kein Lösungsmittel und kein Strukturwasser enthält, berechnet sich mit dem WO_3 -Wert von 73,5 % der Gehalt an $(\text{NR}_4)_2\text{O}$ zu 26,5 % und daraus ein Verhältnis von basischem zu saurem Oxid wie 1 : 6.

Eine organische Elementaranalyse bestätigt diese Annahme:

Tabelle 5
Organische Elementaranalyse

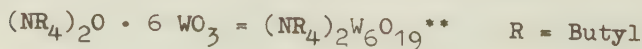
Gef.	73,7 % WO_3	3,75 % H	20,06 % C	1,58 % N
Gef.	73,3 % WO_3	3,72 % H	20,29 % C	1,57 % N
Ber.	73,56% WO_3	3,84 % H	20,30 % C	1,48 % N

Die gefundenen C-H-Werte stimmen mit den berechneten befriedigend überein. Der geringe Prozentgehalt an Stickstoff gestattet dessen Bestimmung nur mit einem relativ großen Fehler, weshalb auch hier die Abweichungen von den Theoriewerten am höchsten sind.

Der berechnete WO_3 -Wert stimmt sehr gut mit den in Tabelle 4 wiedergegebenen experimentellen Daten überein. Zur Bestimmung des Kondensationsgrades wurde eine Molekulargewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge durchgeführt*. Der in acetonischer Lösung gefundene Kondensationsgrad beträgt 6 ($M_{\text{ber}} = 1408$; $M_{\text{gef}} = 1424$).

Ferner ergab diese Untersuchung das Vorliegen einer einheitlichen Substanz, womit die Existenz eines Salzgemisches ausgeschlossen ist.

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung



* Die Molgewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge wurde von Herrn H.P.Stock in unserem Institut durchgeführt.

** Eine Röntgenstrukturanalyse wurde in unserem Institut von A.Hüllen und G.Henning begonnen.

b. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrapropylammoniumhydroxid

Die Niederschlagsbildung nimmt den gleichen Verlauf wie beim Tetrabutylammoniumhydroxid. Nach anfänglicher Trübung der Lösung setzt allmählich Ausfällung des Salzes ein. Der Niederschlag ist allerdings feinkristalliner. Kristallnadeln oder sichtbare Kristalle konnten nicht beobachtet werden.

Bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von Base zu Ester wurden Salze in folgenden Ausbeuten, bzw. mit folgendem Gehalt an WO_3 , erhalten:

Tabelle 6

2 ml Base	30 ml Ester	1 ml Äthanol	77,6 % WO_3	250 mg Ausb.
4 ml	"	(94,7 %)	77,2 %	220 mg "
6 ml	"	"	77,1 %	155 mg "
8 ml	"	"	77,2 %	70 mg "
berechnet für ein 1:6 Salz			78,2 %	

Der WO_3 -Gehalt erweist sich ähnlich wie beim Tetrabutylammoniumsalz innerhalb eines weiten Konzentrationsverhältnisses von Base zu Ester als konstant. Die gefundenen WO_3 -Werte liegen etwas niedriger als der für ein Salz mit dem Verhältnis von 1 : 6 (basisches zu saurem Oxid) berechnete WO_3 -Gehalt.

Die organische Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:

Tabelle 7

WO_3	77,6 %	C	16,08 %	H	3,47 %	N	1,61 %
WO_3	77,6 %	C	16,48 %	H	3,30 %	N	1,66 %
berechnet für ein 1:6 Salz:							
WO_3	78,2 %	C	16,03 %	H	3,14 %	N	1,56 %

Die gefundenen Stickstoffwerte beweisen, daß der für ein Salz mit dem Verhältnis 1 : 6 (basisches zu saurem Oxid) notwendige Stickstoffgehalt vorhanden ist.

Die C-H-Werte liegen höher als die theoretischen. Dieser Befund ist nicht überraschend, denn die Summe aus basischem und saurem Oxid erreicht hier nicht 100 %. Demnach muß das Salz noch Lösungsmittel enthalten, wenn unterstellt wird, daß das Salz in gleicher Weise frei von Strukturwasser ist wie das Tetrabutylammoniumsalz. Das beim Verglühen der Substanz gelegentlich beobachtete Verpuffen deutet gleichfalls auf das Vorhandensein von Lösungsmittel hin.

Die an anderer Stelle abgebildeten Infrarotspektren des Tetrapropylammoniumsalzes und des Tetrabutylammoniumsalzes erweisen sich in dem uns interessierenden Bereich der W-O-Schwingungen als völlig identisch, mithin enthält auch das Tetrapropylammoniumsalz das Anion $W_6O_{19}^{2-}$ und muß als $(NR_4)_2W_6O_{19}$ (R = Propyl) formuliert werden.

Das Verhalten der beiden Salze gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln ähnelt sich weitgehend.

Die Löslichkeit in Aceton ist erheblich vermindert, in Natronlauge löst sich das Tetrapropylammoniumsalz schneller.

Es gelang nicht, aus der acetonischen Lösung sichtbare Kristalle zu gewinnen. Aus warmem Methanol, in dem das Salz in sehr geringem Maße löslich ist, konnten einige kleine Kristalle erhalten werden.

c. Hydrolyse in Gegenwart von Tetraäthylammoniumhydroxid

Die Fällung nimmt auch hier den schon beim Butyl- und Propylsalz geschilderten Verlauf. Das Löslichkeitsverhalten des Salzes entspricht dem des Tetrapropylammoniumsalzes. Die unter Variation des Konzentrationsverhältnisses Base zu Ester erhaltenen Salze zeigten die folgenden Ausbeuten:

Tabelle 7

2 ml Base	20 ml Ester	1 ml Äthanol	83,1 % WO_3	165 mg Ausb.
4 ml	"	(94,7 %)	82,4 %	160 mg "
6 ml	"	"	82,4 %	110 mg "
berechnet für ein 1:6 Salz			83,5 %	

Man beobachtet prinzipiell die gleichen Verhältnisse wie beim Propylsalz: der WO_3 -Gehalt variiert nur unbedeutend innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs von Base zu Ester. Der theoretisch berechnete WO_3 -Wert eines 1 : 6 Salzes (basisches zu saurem Oxid) liegt über den gefundenen Werten. Die Summe aus basischem und saurem Oxid erreicht auch hier nicht 100 %. Die organische Elementaranalyse liefert die folgenden Werte:

Tabelle 8

Gef.	WO_3	82,4 %	C	11,55 %	H	2,37 %	N	1,63 %
Gef.	WO_3	82,4 %	C	11,50 %	H	2,45 %	N	1,65 %
Ber.	WO_3	83,5 %	C	11,35 %	H	2,39 %	N	1,66 %

Kontrollbestimmungen mit Kalignost brachten folgende Ergebnisse (das Butyl- und Propylsalz lieferten mit Kalignost schlecht filtrierbare Niederschläge, diese Kontrollbestimmungen konnten deshalb nicht verwertet werden):

Tabelle 9

$(NR_4)_2O$	16,31 %	WO_3	82,0 %	bas. zu saurem Oxid	1 : 5,98
"	16,42 %	"	82,4 %	bas. zu saurem Oxid	1 : 5,97

Das Infrarotspektrum des Tetraäthylammoniumsalzes ist mit den Spektren des Butyl- und Propylsalzes identisch. Das Salz muß also gleichfalls $(NR_4)_2W_6O_{19}$ (R = Äthyl) formuliert werden.

d. Hydrolyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid

Deckten sich die mit den höheren Tetraalkylammoniumbasen erhaltenen Verbindungen weitgehend in ihren Eigenschaften und gehörten einem gemeinsamen Salztyp $(NR_4)_2W_6O_{19}$ an, so verhält sich das Tetramethylammoniumsalz völlig andersartig.

Das ausgefällte Produkt hat ein flockiges Aussehen. Der WO_3 -Gehalt verändert sich mit dem Konzentrationsverhältnis von Base zu Ester, und zwar in der Weise, daß mit höherem Basenanteil der WO_3 -Gehalt sinkt. Fällungen treten in einem weiten Konzentrationsverhältnis auf.

Tabelle 10

5 ml Base	30 ml Ester	0,6 ml Äthanol	80,5 % WO_3	205 mg Aus
		(94,7 %)		
9 ml "	"	"	"	76,7 % " 225 mg "
13 ml "	"	"	"	75,7 % " 166 mg "
16 ml "	"	"	"	75,5 % " 105 mg "

Der WO_3 -Wert geht mit steigendem Basenanteil einem Grenzwert entgegen. Das frisch gefällte Salz ist stark hygroskopisch und zersetzlich. Es kann nicht im Luftstrom trock-

kengesaugt werden. Das abfiltrierte Salz riecht deutlich nach Amin, zersetzt sich demnach unter Abgabe von $N(CH_3)_3$.

In organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol und Benzol ist das Salz unlöslich, in Wasser löst es sich gut.

Die Ermittlung des Verhältnisses von basischem zu saurem Oxid ist problematisch. Zum Zeitpunkt der Analyse ist aufgrund der beobachteten Zersetzlichkeit der Verbindung bereits ein Teil des Tetramethylammoniums in Form von Trimethylamin entwichen, was sich in einem zu kleinen NR_4 -Wert niederschlagen muß und zwangsläufig ein zu niedriges Verhältnis von basischem zu saurem Oxid liefert. Eine Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse kann unter diesen Umständen nicht erwartet werden:

Tabelle 11

13 ml Base	30 ml Ester	1 ml Äthanol (94,7 %)	bas. zu saurem Oxid	1:2,98
13 ml "	" "	" "	bas. zu saurem Oxid	1:2,87
16 ml "	" "	" "	bas. zu saurem Oxid	1:2,52
16 ml "	" "	" "	bas. zu saurem Oxid	1:2,61
16 ml "	" "	" "	bas. zu saurem Oxid	1:2,90

Das Verhältnis basisches zu saurem Oxid streut über einen Bereich von 1 : 2,5 bis 1 : 3, muß aber tatsächlich höher liegen, wie oben auseinandergesetzt wurde.

Es könnte ein Parawolframat (mit dem Verhältnis 1 : 2,4) vorliegen. Nach K.F.Jahr und E.Lother (6) gibt Parawolframat A mit H_2O_2 eine saure Reaktion. Dieser Test fiel mit dem Tetramethylammoniumsalz positiv aus. Eine

Abb. 2 IR-Spektren

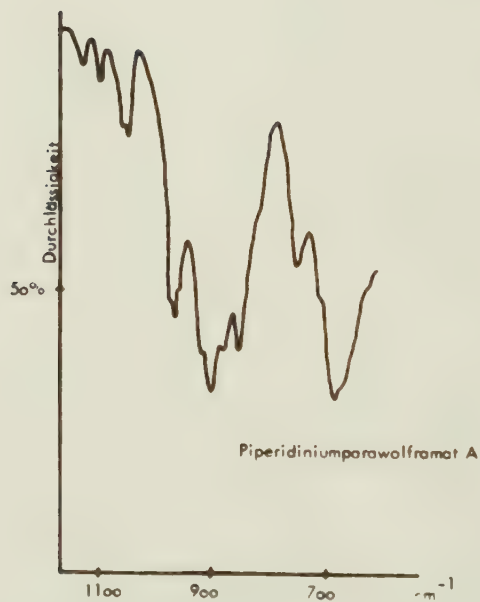
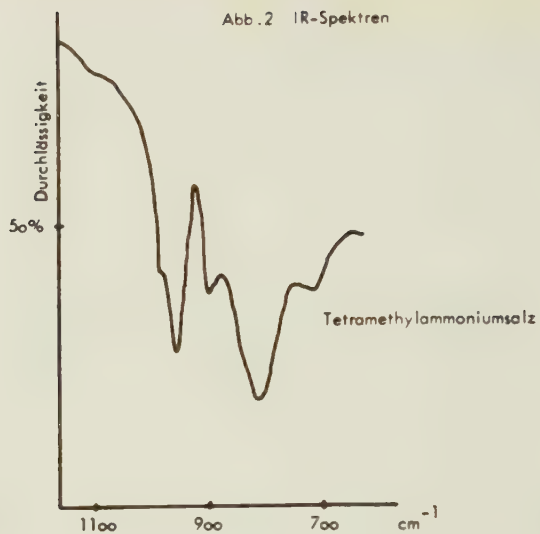
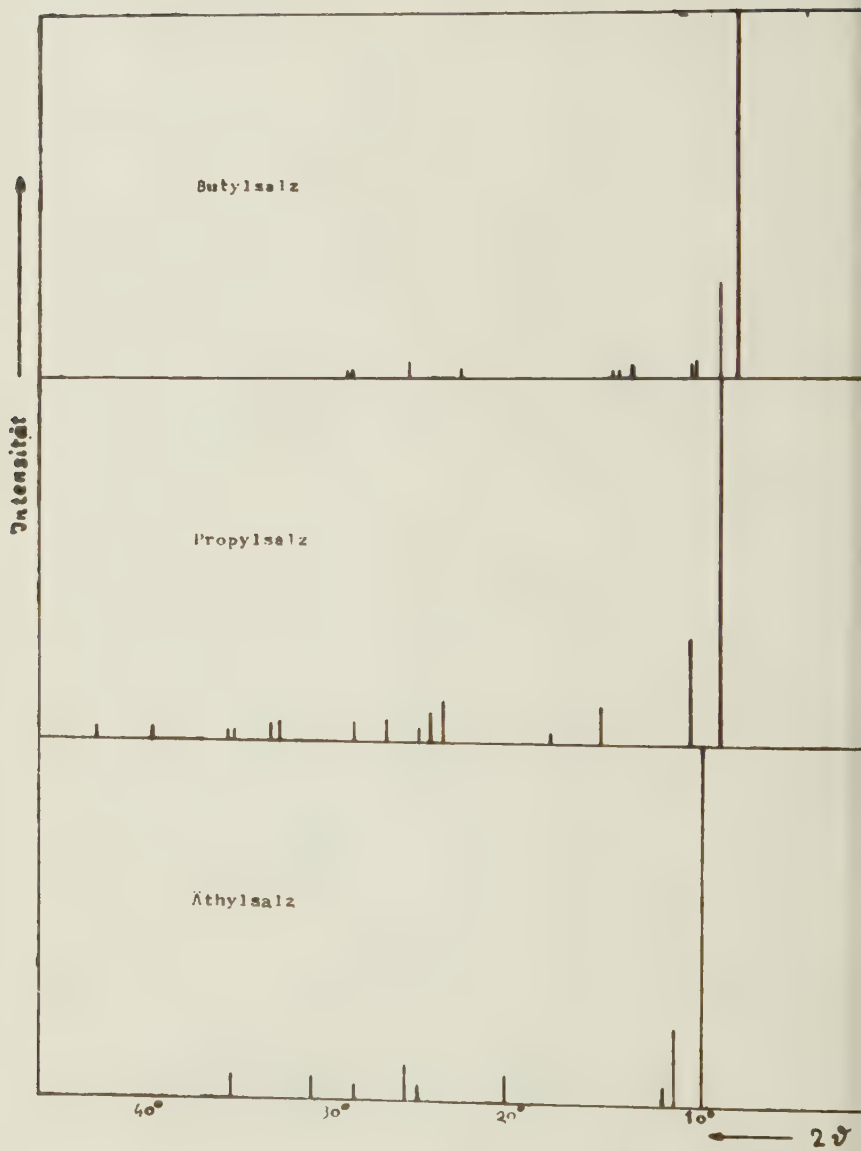




Abb. 3 R-Spektren, $(\text{NR}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

Abb. 4 Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer.



eindeutige Identifizierung dieser zersetzlichen Substanz war dennoch nicht möglich. Ein IR-Spektrenvergleich mit Parawolframat A ergab keine Übereinstimmung (Abb.2).

d. Vergleich der Tetraalkylammoniumsalze

Das Tetramethylammoniumsalz nimmt eine Ausnahmestellung ein. Das instabile Salz hat ein Verhältnis basisches zu saurem Oxid von 1 : 2,5 bis 1 : 3, die beständigen, völlig andere Lösungseigenschaften aufweisenden Äthyl-, Propyl- und Butylsalze dagegen eins von 1 : 6.

Die IR-Spektren dieser 3 Salze (Abb.3) stimmen sehr gut überein. Ähnlichkeiten mit den IR-Spektren schon bekannter Polywolframate bestehen nicht.

Die Röntgenaufnahmen nach Debeye-Scherrer (Abb.4) fallen unterschiedlich aus, demnach kristallisieren die Salze nicht im gleichen Kristallsystem. Damit im Zusammenhang stehend lassen sich gewisse Abstufungen der Lösungseigenschaften beobachten. Das Butylsalz löst sich außerordentlich gut in Aceton, die Propyl- und Äthylsalze sind nur noch in geringem Maße löslich. Andererseits lösen sich diese Salze viel leichter in Natronlauge, als das Butylsalz.

In Wasser und zahlreichen organischen Lösungsmitteln sind die Salze $(NR_4)_2W_6O_{19}$ unlöslich. Das Methylsalz löste sich gut in Wasser.

5. Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters

Zur Fällung von Tetraalkylammoniumvanadaten wurde eine Esterlösung verwendet, deren Konzentration 7,5 g auf 200 ml Testbenzin (0,13m) betrug. Die Basenlösungen waren die gleichen, wie sie bei den Versuchen mit dem Wolfram(VI)-säuremethylester benutzt wurden.

a. Hydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid

Vorversuche hatten zum Ziel, festzustellen, in welcher Weise die Zusammensetzung des Fällungsproduktes von den Konzentrationsverhältnissen Ester zu Base zu Wasser beeinflusst wird.

Unter Konstanthaltung des Ester-Base-, bzw. Ester-Wasser-Verhältnisses wurde die Konzentration des Wassers, bzw. der Base, variiert. Das ermittelte Verhältnis von basischem zu saurem Oxid erwies sich als abhängig von der jeweils zugesetzten Basen- und Wassermenge, und zwar wuchs das Verhältnis mit steigender Basenmenge und fallender Wassermenge.

Der Fällungsvorgang lief in folgender Weise ab:

a1. Mit kleinen Basenkonzentrationen (bzw. hohen Wasserkonzentrationen) bildete sich sofort ein orangefarbener, flockiger Niederschlag. Läßt man die Lösung weiter auf den Niederschlag einwirken, so verändert sich dieser schon nach wenigen Minuten bzw. Stunden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der noch in der Lösung befindlichen, überschüssigen Basenmenge. Der gleiche Vorgang spielt sich ab, wenn auf den abgetrennten Niederschlag direkt Base gegeben wird.

Der voluminöse Niederschlag schrumpft zusammen, damit einher geht eine Farbvertiefung von orange nach rot. Für kurze Zeit bilden sich kompakte Teilchen, doch schon bald zerfließen diese, und schließlich hat sich am Kolbenboden ein gallertartiger Film abgesetzt.

a2. Bei hohen Basenkonzentrationen (bzw. kleinen Wassermengen) wird die Bildung der orangefarbenen Fällung übersprungen. Die zunächst farblose Reaktionslösung färbt sich allmählich gelb, dann orange und trübt sich. Im Verlauf mehrerer Stunden setzt sich am Kolbenboden der rote gallertartige Niederschlag ab.

a3. Ein gelbes Fällungsprodukt wird erhalten, wenn Wasser im Überschuß gegenüber der Base vorliegt. Diese Substanz verfärbt sich nach kurzer Zeit schmutzig-grün, ein Verhalten, das auch die reine Esterlösung zeigt, wenn sie unverschlossen an der Luft steht.

Tabelle 12

Das Verhältnis des basischen zum sauren Oxid in Abhängigkeit von der Wassermenge

1 ml Äthanol (94,7 %)	2 ml Base	20 ml Ester	bas. zu saurem Oxid	
0,6	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:4,35
0,3	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:4,00
-	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:3,88
-	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:3,58

Tabelle 13

Das Verhältnis des basischen zum sauren Oxid in Abhängigkeit von der Basenmenge

2 ml Base	20 ml Ester	1 ml Äthanol (94,7 %)	bas. zu saurem Oxid	
2,5	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:4,29
3	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:4,00
3	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:3,81

Beide Fällungsformen sind höheren Temperaturen gegenüber unbeständig. Bei 60 - 80°C (Trockenschrank) verfärben sie sich braun-grün, längere Einwirkung von Licht wirkt in gleicher Weise.

Die Substanz wurde mehrere Tage über CaCl_2 /Paraffinschnitzel aufbewahrt. Auf eine intensivere Trocknung mußte wegen der Temperaturempfindlichkeit verzichtet werden.

Die Summe der Oxide lag mit 89 - 95 % deutlich unter 100 %. Der Fehlbetrag ist aber sicher nicht auf noch unverseifte Estergruppen zurückzuführen, denn der prozentuale Anteil einer -OR-Gruppe ist bedeutend höher als die Differenz 100 % - %-Summe der Oxide. Gegen die Existenz von Estergruppen spricht auch die Tatsache, daß die Substanzen gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlich sind; Estergruppen müßten abhydrolysieren.

Demnach muß die Substanz in bedeutendem Umfang Lösungsmittel enthalten. Ob und in welchem Maß das Lösungsmittel im Salz eingebaut bzw. absorbiert ist, kann nicht gesagt werden.

Über die Umwandlung des orangefarbenen in das rote Fällungsprodukt, die Eigenschaften beider Formen sowie ihre analytische Zusammensetzung sollte der folgende Versuch Aufschluß geben:

Zwei zeitlich parallel angesetzte Versuche (a) und (b) mit den gleichen Ausgangskonzentrationen ergaben im Fall (a) das orangefarbene Produkt, indem der gebildete Niederschlag sofort von der Lösung abgetrennt wurde. Der Versuch (b) lieferte das rote Produkt; hier wurde der intermediär auftretende orangefarbene Niederschlag nicht abgetrennt, sondern unter Stehenlassen der Lösung mit Niederschlag über Nacht die Umwandlung in die rote Form abgewartet. Nach dem Trocknen über CaCl_2 /Paraffinschnitzel ergab die Analyse beider Produkte folgende Werte:

Tabelle 14

a	20 ml Ester	3 ml Base	1 ml Äthanol (94,7 %)	bas. zu saurem Oxid	1:3,70
b	"	"	"	bas. zu saurem Oxid	1:3,43

Das Verhältnis basisches zu saurem Oxid der roten Form (b) ist deutlich größer. Dieser Befund kann so gedeutet werden: In einer schnellen Reaktion bildet sich der orange-farbene Niederschlag, der unter der Einwirkung überschüssiger Base in einer Zeitreaktion weiter NR_4 -Moleküle einbaut.

Demnach ist die Zusammensetzung des Fällungsproduktes nicht allein von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe Ester, Base und Wasser, sondern auch von der zeitlichen Dauer der Einwirkung der Lösung auf den Niederschlag abhängig. Diese Deutung konnte durch konduktometrische Versuche gestützt werden. Es wurde ein Gemisch von Base und Ester vorgelegt und mit wasserhaltigem Äthanol titriert. Die Ablesung eines bestimmten Leitfähigkeitswertes war nicht möglich, da sich auch nach Stunden die Leitfähigkeit noch verminderte.

In Aceton lösten sich beide Fällungsformen sehr gut, in Methanol, Äthanol und Wasser weniger gut. Die orange-farbene Form zeichnete sich durch eine höhere Lösungsgeschwindigkeit in den angeführten Lösungsmitteln aus. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der voluminöse orangefarbene Niederschlag unter Schrumpfung und damit verbundener Verkleinerung der Oberfläche in die kompaktere rote Form übergeht.

Abb. 5 IR-Spektren, Tetrabutylammoniumdecavanadat

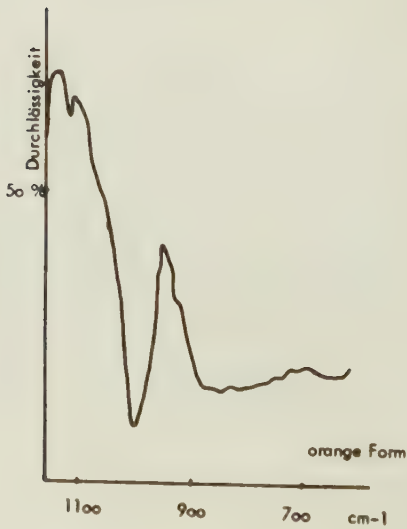
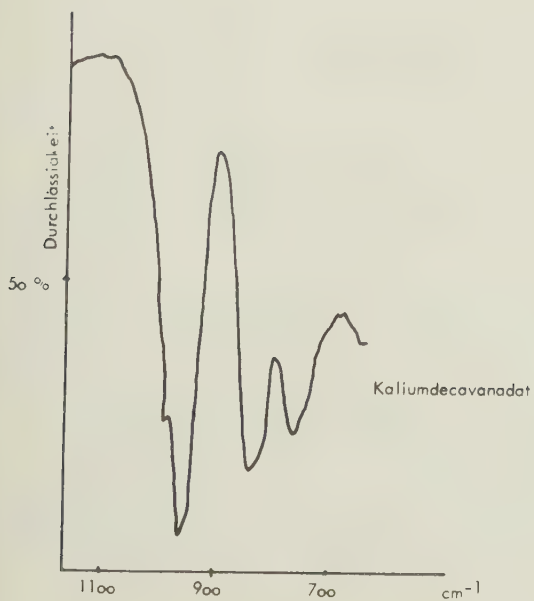
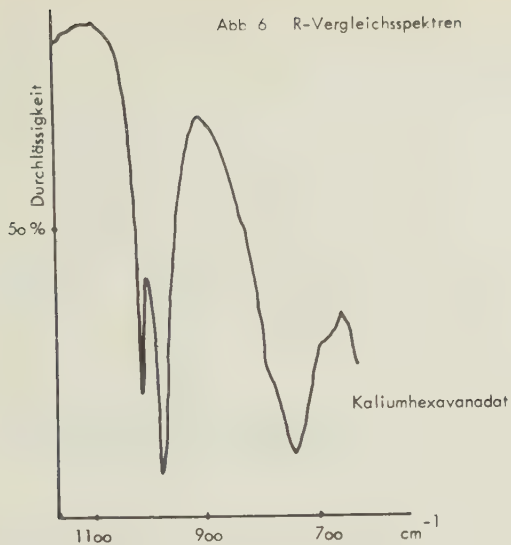


Abb 6 R-Vergleichsspektren



Die Gegenüberstellung der IR-Spektren zeigt zwar, daß beide Formen dem gleichen Verbindungstyp angehören, dennoch besitzt das Spektrum der roten Form einen ausgeprägteren Charakter, befindet sich also in einem höheren Ordnungszustand (Abb.5).

Ein Vergleich mit den IR-Spektren bekannter Polyvanadate ermöglichte die Identifizierung der Substanz. Das Base-Säure-Verhältnis hatte zur Vermutung geführt, daß es sich um ein Hexavanadat handeln könnte. Die Spektren beweisen jedoch klar das Vorliegen eines Decavanadats (Abb.6). Auch das Verhalten der wäßrigen Lösung entspricht dem einer Decavanadatlösung: Beim Zusatz von Natronlauge tritt keine Entfärbung ein.

Die mit höheren Basenkonzentrationen gewonnenen Salze besaßen folgende Verhältnisse von basischem zu saurem Oxid:

Tabelle 15

3 ml Base	20 ml Ester	1 ml Äthanol	1:3,43 = 2,92 : 10 (94,7 %)
5 "	"	"	1:3,27 = 3,07 : 10
6 "	"	"	1:3,28 = 3,06 : 10
8 "	"	"	1:3,23 = 3,10 : 10
10 "	"	"	keine Fällung

Die bisher bekannten Decavanadate haben die Zusammensetzung $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Demgegenüber wird in unserem Fall die quantitative Substitution der 4 sauren H-Atome der Decavanadinsäure nicht erreicht. Die Zusammensetzung des in Tabelle 15 wiedergegebenen Salzes entspricht der Formel $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$.

Die mit kleineren Basenkonzentrationen gewonnenen Salze (z.B. basisches zu saurem Oxid 1 : 3,81 = 2,62 : 10)

enthalten Gemische der Decavanadate $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier so gearret, daß kein Salz begünstigt ist und allein ausfällt.

Das Salz $(\text{NR}_4)_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ (R = Butyl) erwies sich als röntgenamorph. Kristallisationsversuche aus Aceton und Methanol verliefen negativ.

b. Hydrolyse in Gegenwart von Tetraäthyl- und Tetra-
propylammoniumhydroxid

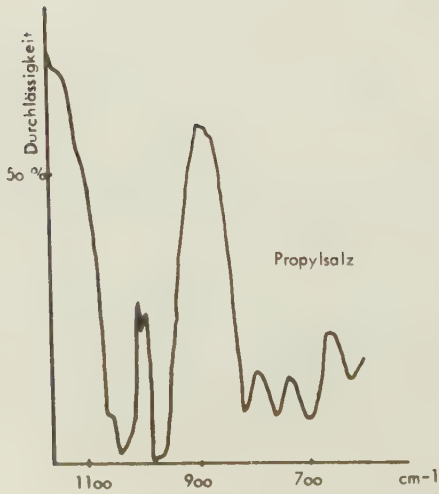
Die beiden Salze stimmen in ihrem Verhalten völlig überein und werden deshalb gemeinsam besprochen. Gegenüber dem Butylsalz ergeben sich nur wenige, unbedeutende Unterschiede. Die Zusammensetzung der Fällungsprodukte ist auch hier von den schon aufgezählten Faktoren abhängig, ebenso wird das Auftreten orangefarbener und roter Fällungsformen beobachtet.

Mit höheren Basenkonzentrationen bilden sich rote Öle, die eine deutliche Neigung zur Kristallisation besitzen. Da die Basen in Methanol gelöst waren (Butylbase in Methanol/Isopropanol), kam es mit höheren Basenkonzentrationen zu einer Entmischung der Lösungsmittel Methanol-Testbenzin. Die untere, rotgefärbte, überwiegend aus Methanol bestehende Phase enthielt das Reaktionsprodukt. Aus dieser Phase kristallisierten im Verlaufe mehrerer Tage rote Kristalle, die z.T. sehr groß und gut ausgebildet waren.

Gelb-braune Produkte, die sich bald dunkel färbten und instabil waren, wurden erhalten, wenn die Basenkonzentration weiter gesteigert wurde.

Das Löslichkeitsverhalten der Salze entspricht dem der Butylverbindung.

Abb. 7 IR-Spektren, Decavanadate.



Die IR-Spektren beweisen, daß wiederum Decavanadate vorliegen, wobei allerdings die Übereinstimmung des Spektrums des Tetrapropylammoniumsalzes mit den Vergleichsspektren nicht sonderlich deutlich wird, denn hier fallen die Banden der N-R-Schwingungen in das Gebiet der V-O-Schwingungen (Abb.7).

Die Prüfung mit Natronlauge auf Decavanadat fiel aber auch bei diesem Salz positiv aus.

Die ermittelten Verhältnisse von basischem zu saurem Oxid ergeben, daß nur Salzgemische isoliert werden, die Decavanadate der Formel $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ enthalten.

Tabelle 16
Äthylsalz

4 ml Base	20 ml Ester	0,5 ml Äthanol	1:4,8 = 2,08 : 10
8 ml "	"	(94,7 %)	1:2,97 = 3,37 : 10

Tabelle 17
Propylsalz

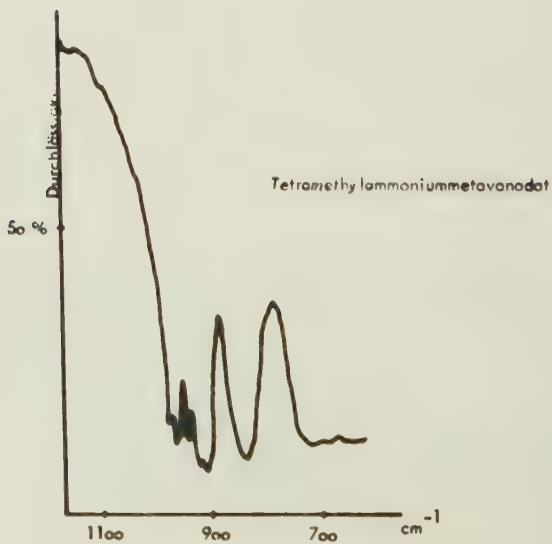
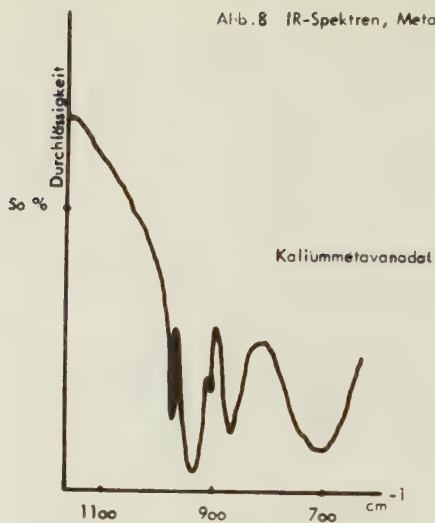
2 ml Base	20 ml Ester	0,5 ml Äthanol	1:4,76 = 2,10 : 10
4 ml "	"	(94,7 %)	1:2,71 = 3,70 : 10

c. Hydrolyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid

Die beim Zusammengeben der Reaktionspartner ausgefallten Niederschläge sind voluminös und farblos. In Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol und Äthanol sind sie unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich.

Das Verhältnis basisches zu saurem Oxid weist eine klare

Abb. 8 IR-Spektren, Metavanadate.



Abhängigkeit von der vorgegebenen Basenmenge auf und nähert sich einem Grenzwert:

Tabelle 18

2 ml Base	10 ml Ester	1 ml Äthanol (94,7 %)	bas. zu sr. Oxid	1 : 2,36 (1)
3	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,82 (2)
4	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,43 (3)
6	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,25 (4)
8	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,21 (5)
12	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,12 (6)
15	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 1,00 (7)
18	"	"	bas. zu sr. Oxid	1 : 0,99 (8)
20	"	"	" keine Fällung	(9)

Bei den Versuchen 1 und 2 fallen sofort Niederschläge, die nach kurzer Zeit gelb werden und nach Amin riechen. Die Versuche 3,4,5,6 liefern Produkte, welche schwächer gelb gefärbt sind und nach einiger Zeit einen leichten Grünton annehmen. Auch der Zersetzungsgeruch wird wieder bemerkt.

Versuch 7 und 8 liefern Fällungen, die auch nach Tagen unverändert farblos bleiben. Ein Zersetzungsgeruch ist nicht mehr wahrnehmbar. Die hygroskopischen Niederschläge wurden über CaCl_2 /Paraffinschnitzel getrocknet. Die wäßrige Lösung reagierte neutral und verhielt sich damit wie eine Metavanadatlösung.

Das Verhältnis basisches zu saurem Oxid von 1 : 1 und der Vergleich mit den IR-Spektren anderer Metavanadata (Abb.8) konnten endgültig das Vorliegen eines Metavanadats sichern.

Die Summe der Oxide erreicht nicht 100 %, die Substanz muß demnach noch Lösungsmittel enthalten.

Die Metavanadatbildung erfordert auf 10 ml Ester 13 ml Base, so daß die zugegebene Basenmenge bei den Proben 1 - 5 unzureichend ist und zwangsläufig zu niedrige Verhältnisse von basischem zu saurem Oxid ergeben muß.

d. Vergleich der Tetraalkylammoniumvanadate

Der Einsatz der Tetramethylammoniumbase führt zum Metavanadat, die höheren Homologen verhalten sich untereinander gleichartig und bilden Decavanadate.

Die Decavanadate gleichen sich außerordentlich stark und zwar im Ablauf des Fällungsvorganges, der Farbe der Salze sowie in den Löslichkeitseigenschaften. Gemeinsam ist ihnen ferner die Empfindlichkeit gegenüber höherer Temperatur und Licht. Auch beim Aufbewahren unter Lichtausschluß sind sie nicht unbegrenzt haltbar. Im Verlauf mehrerer Monate zersetzen sie sich völlig.

Charakteristisch ist das Auftreten von Salzgemischen. Vom Tetrabutylammoniumdecavanadat kann unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ein 3 : 10-Decavanadat erhalten werden. Die Äthyl- und Propylsalze wurden nur als Mischsalze isoliert, die aufgrund des Verhältnisses von basischem zu saurem Oxid Decavanadate der Zusammensetzung 2 : 10, 3 : 10, 4 : 10 enthalten müssen.

Die Summe der Oxide lag stets unter 100 %. Die Salze müssen demnach noch Lösungsmittel enthalten. Dies ist verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß die Temperaturempfindlichkeit der Substanzen eine scharfe Trocknung nicht gestattete.

Kristallin konnten das Äthyl- und Propylsalz gewonnen werden. Eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation lag aber nur in einem kleineren Konzentrationsbereich der Ausgangsstoffe vor. Es ist denkbar, daß dieser Bereich

beim Butylsalz nicht erfaßt wurde, und so die zunächst amorph anfallenden Niederschläge auch durch Umlösen in Aceton bzw. Methanol nicht kristallin erhalten werden konnten.

6. Diskussion

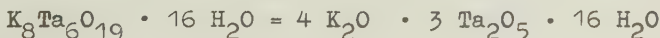
Die Salze $(NR_4)_2W_6O_{19}$ (R = Äthyl, Propyl, Butyl) gehören einem bisher nicht bekannten Polywolframattyp an. Ihrer Gewinnung aus wäßriger Lösung steht ihre Hydrolysenempfindlichkeit im Wege.

Das Butylsalz zeigt in besonderem Maße eine Reihe hervorstechender Eigenschaften: Sein Löslichkeitsverhalten gegenüber Aceton und Wasser sowie seine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation. Das Verhältnis von basischem zu saurem Oxid von 1 : 6 weist das Salz als eine Verbindung aus, die stärker sauer ist als alle bisher bekannten, aus Wasser isolierten Polywolframate. Es bildet so einen Übergang vom Metawolframat zu den Wolframoxidhydraten.

Dem Ion formal analog aufgebaute Anionen kennt man vom Niob und vom Tantal. Aus Schmelzen von $Nb_2O_5 + NaOH$ bzw. $Ta_2O_5 + KOH$ erhält man Salze der Zusammensetzung

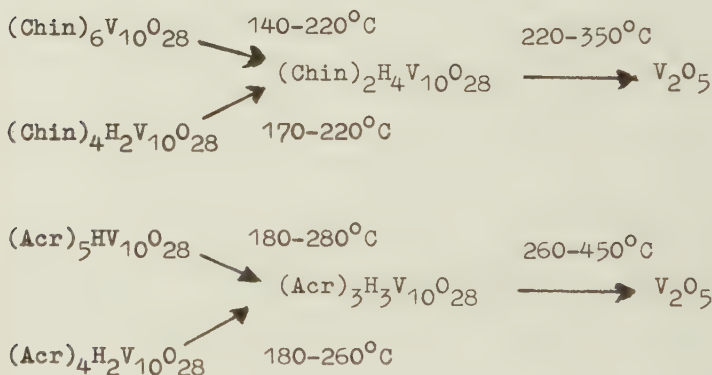


Lindqvist und Aronsson (23,24) gelang mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse der Nachweis, daß diese Verbindungen die Anionen $Nb_6O_{19}^{8-}$ und $Ta_6O_{19}^{8-}$ enthalten. Sie formulierten die Salze in folgender Weise:



Die durch Esterhydrolyse dargestellten Decavanadate weisen in ihrer Zusammensetzung eine Besonderheit auf. Abweichend von den bisher bekannten Decavanadaten werden hier die 4 stark sauren H-Atome der Decavanadinsäure nicht quantitativ substituiert. Die gebildeten Mischsalze enthalten Decavanadate der Formel $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Beim Butylsalz kann ein Decavanadat der Zusammensetzung $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ isoliert werden.

I. Lukacs, C. Strusievici und C. Liteanu (25) geben an, mittels thermischer Behandlung von Chinolin- und Acridindecavanadaten ebenfalls Decavanadate der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ erhalten zu haben.



Die von den Autoren gefundenen Analysenwerte stimmen nur sehr unbefriedigend mit den theoretisch berechneten überein. Den von ihnen gemachten Feststellungen muß deshalb mit Skepsis begegnet werden, zumal auch die thermische Empfindlichkeit des Vanadin(V) die Anwendung der Temperaturen von 220 bzw. 260°C nicht ratsam erscheinen läßt. Erfahrungsgemäß werden Decavanadate bei diesen Temperaturen stets reduziert, was durch eine Grünfärbung leicht zu erkennen ist.

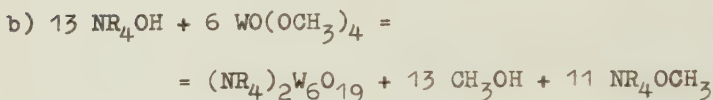
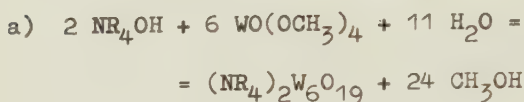
Gemessen an den bisherigen Ergebnissen der Esterhydrolyse brachte diese Arbeit ein überraschendes Resultat. Der pK-Wert der Base hatte bisher stets entscheidenden Einfluß auf den Kondensationsgrad des Polyanions, wenn auch gelegentlich kleine Abweichungen von dieser Regel beobachtet wurden. So fand z.B. G.Heller (26) bei der Hydrolyse des Niobsäurepentaäthylesters, daß die schwächere Base Guanidin ein Salz mit dem höheren Base-Säure-Verhältnis bildet als KOH. Auch die in der Einleitung genannten Parawolframate des Piperidins, Ammoniaks und Pyridins bilden eine kleine Ausnahme, weil sie trotz unterschiedlicher pK-Werte der Basen das gleiche Anion enthalten.

Die Tetraalkylammoniumbasen, deren Basenstärke denen der Alkalihydroxide gleichkommt, sollten eigentlich Wolframate und Vanadate liefern, wie sie mit anderen starken Basen schon erhalten wurden. Wie früher erwähnt, entstehen mit Kalium- und Natriumäthylat Divanadate $\text{Me}_2^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_7$, mit Guanidin Monowolframat. Im Gegensatz dazu liefern die Tetraalkylammoniumbasen aber ganz basenarme Salze.

Das abweichende Verhalten der Tetraalkylammoniumbasen kann nur mit dem besonderen räumlichen Bau der NR_4 -Ionen erklärt werden. Es zeigt sich also, daß beim Vorliegen extremer sterischer Verhältnisse des Kations der pK-Wert der Base als einflußnehmender Faktor auf den Kondensationsgrad nur noch untergeordnete Bedeutung hat. In gleicher Weise ist die Substitution der H-Atome bei der Bildung der Decavanadate aus räumlichen Gründen erschwert.

Innerhalb der Tetraalkylammoniumbasen muß noch weiter differenziert werden. Das relativ kleine Anfangsglied, das Tetramethylammoniumhydroxid, bildet basischere Vanadate und Wolframate als die sich gleich verhaltenden drei größeren Homologen. Auch hier ist die Ursache in sterischen Gründen zu sehen.

Am Rande sei das folgende Problem gestreift. Für den Ablauf der Esterhydrolyse müßte die Anwesenheit von Wasser (Gl.a) nicht prinzipiell notwendig sein; die Reaktion könnte auch gemäß b) ohne Wasser ablaufen:



Die Untersuchung der günstigsten Ausgangskonzentrationen Base zu Ester hat aber gezeigt, daß die Reaktion tatsächlich nur mit den in Gleichung a) wiedergegebenen Molverhältnissen abläuft (Mole Base : Ester = 1 : 3). Bei wasserfreien Versuchsansätzen, die Base : Ester im Verhältnis der Gleichung b) enthalten, bleibt die Reaktion aus, wie auch beim gänzlichen Fehlen von Wasser. Gleichung b) hat also keinen Anteil an der Reaktion.

7. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Hydrolyse des Wolfram(VI)-säuretetramethylesters sowie des Vanadin(V)-säure-tert.-butylesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen.

Wie schon bei zahlreichen früher durchgeführten Hydrolyseversuchen an Metallalkoxiden bei Anwesenheit von Basen wurden auch hier Salze von Polysäuren als Hydrolyseprodukte erhalten.

Bei der Verseifung des Wolframsäureesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid (Alkyl = Äthyl, Propyl bzw. Butyl) entstehen Wolframate der Zusammensetzung $(NR_4)_2W_6O_{19}$.

Sie gehören einem Polywolframattyp an, der wahrscheinlich deshalb bisher unbekannt war, weil das Polyanion $W_6O_{19}^{2-}$ in wäßriger Lösung der Hydrolyse zum Wolframoxidhydrat unterliegt. Das Tetra-n-butylammoniumsalz ist löslich in Aceton und läßt sich daraus umkristallisieren.

In Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid liefert die Hydrolyse des Wolframsäureesters ein instabiles Salz mit einem Verhältnis $[N(CH_3)_4]_2O : WO_3 = 1 : 2,5$ bis $1 : 3$. Eine eindeutige Identifizierung dieses Produktes, das sich unter Abgabe von Trimethylamin zersetzt, gelang nicht.

Durch Verseifung des Vanadinsäureesters in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid wurde Tetramethylammoniummetavanadat, $N(CH_3)_4 VO_3$, erhalten.

Bei Anwesenheit der Tetraalkylammoniumbasen mit höheren Alkylresten bilden sich Decavanadate. Ein n-Butylsalz, $[N(C_4H_9)_4]_3H_3V_{10}O_{28}$, kann unter bestimmten Versuchsbedingungen rein erhalten werden, während sich sonst Gemische von Decavanadaten der Zusammensetzung $(NR_4)_2H_4V_{10}O_{28}$

$(\text{NR}_4)_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $(\text{NR}_4)_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ bilden. Decavanadate mit weniger als 4 Kationen pro Decavanadation waren bisher unbekannt.

Für die auffallende Tendenz der Tetraalkylammoniumbasen, trotz ihrer hohen Basenstärke basenarme Salze mit hochkondensiertem Polyanion zu bilden, können nur sterische Gründe verantwortlich sein. Während bei den bisher durch Esterhydrolyse gewonnenen Salzen der pK-Wert der eingesetzten Base das Base-Säure-Verhältnis und den Kondensationsgrad des Polyanions bestimmte, tritt hier der Einfluß des pK-Wertes gegenüber dem sterischen Einfluß völlig in den Hintergrund.

8. Literaturhinweise

- (1) S.Block, Nature (London) 186, 540 (1960)
- (2) A.D.Kelmers, J.inorg. nuclear Chem. 21, 45 (1961)
- (3) R.Kubens, Dissertation Humboldt-Universität
Berlin 1952)
- (4) P.Souchay, Ann.Chimie 18, 61 (1943); 18, 169 (1943)
- (5) P.Scharner, Dissertation FU-Berlin (1965)
- (6) K.F.Jahr und E.Lother, Ber. dtsh. chem. Ges. 71,
1127 (1938)
- (7) G.Jander u. U.Krüerke, Z. anorg. allg. Chem.
265, 244 (1951)
- (8) G.Jander u. F.Exner, Z. physik. Chem. A 190,
195 (1942)
- (9) O.Glemser et al, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965)
- (10) K.F.Jahr u. J.Fuchs, Chem.Ber. 96, 2457 (1963)
- (11) K.F.Jahr, J.Fuchs, P.Witte u. E.P.Flindt, Chem. Ber.
98, 3588 (1965)
- (12) J.Fuchs, K.F.Jahr u. E.P.Flindt, unveröffentlicht
- (13) J.Fuchs u. K.F.Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963)
- (14) J.Fuchs, K.F.Jahr u. A.Nebelung, Chem. Ber. 98,
3582 (1965)
- (15) J.Fuchs, K.F.Jahr, A.Eberhard u. F.Preuss,
Chem. Ber. 98, 3610 (1965)
- (16) P.Witte, Dissertation FU-Berlin (1964)
- (17) Harlow, Anal. Chem. 28, 787 (1956)
- (18) Harlow, Wyld, Anal. Chem. 34, 172 (1962)
- (19) Cundiff, Markunas, Anal. Chem. 28, 792 (1956)
- (20) Harlow, Anal. Chem. 34, 1487 (1962)
- (21) Sporek, Williams, Analyst 1955, S. 347
- (22) J.Lindqvist, Arkiv för Kemi, Bd.5, Nr.22, 1953, S.247
- (23) J.Lindqvist, B.Aronsson, Arkiv för Kemi, Bd.7, Nr.6,
1955, S.49
- (24) J.Lukacs, C.Strusievici u. C.Liteanu, Journal f.
prakt. Chem. 28, 3-4, S.209
- (25) G.Heller, Dissertation FU-Berlin (1962)

Diese Arbeit wurde von Februar 1965 bis März 1967
im Institut für Anorganische Chemie der Freien Uni-
versität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof.
Dr. K.F.Jahr durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater
Herrn Professor Dr. K.F.Jahr, auf dessen Anregung diese
Arbeit entstand, herzlich danken. Durch sein reges In-
teresse und seine ständige Unterstützung wurde sie weit-
gehend gefördert.

Herrn Dr. J.Fuchs möchte ich sehr herzlich für seine
zahlreichen Ratschläge danken.

Lebenslauf

Am 25.2.1938 wurde ich in Berlin als Sohn des Ingenieurs Alfons Oberhauser und seiner Ehefrau Ursula Oberhauser geboren.

Ich legte im Februar 1958 an der Friedrich Engels-Schule in Berlin-Reinickendorf das Abitur ab. Zum Sommersemester 1958 nahm ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin auf. 1963 begann ich am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung meine Diplomarbeit über das Thema "Die experimentelle Bestimmung der Rückstoßreichweite von Co-58 in Nickel auf Grund der Reaktion Nickel-58 (n,p) Co-58."

Anfang 1965 wechselte ich zum Institut für Anorganische Chemie über und bin dort als wissenschaftlicher Hilfsassistent beschäftigt.

